

93-027665/04 E21 (E23) VYCH- 90.12.19
VYCHODOCESKE CHEM ZAVOD SYNTHESIA *CS 9006371-A2
90.12.19 90CS-006371 (92.08.12) C09B 67/22, 67/20
Green, homogeneous mixed pigments prepn. - by preparing yellow
aza-pigment in presence of blue phthalocyanine pigment and
precipitating with agents contg. calcium, barium, etc. NoAbstract
C93-012447
Addnl. Data: PRIDAL J, CHLOST M, PANUS K, CHALOUPEK J,
ZNAMENACEK M

E 0727

Hoechst

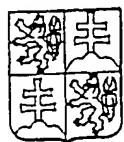
22. März 1965

PATENTOVÝ SPIS ^{AB5} 38929

(11) Číslo dokumentu:

277 656

ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

(21) Číslo přihlášky: 6371-90
(22) Přihlášeno: 19. 12. 90
(40) Zveřejněno: 12. 08. 92
(47) Uděleno: 31. 12. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 03. 93

(13) Druh dokumentu: B6

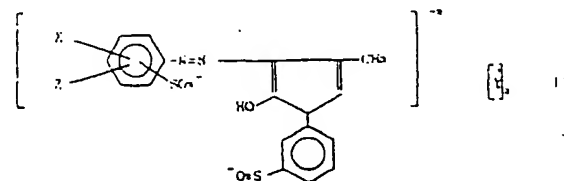
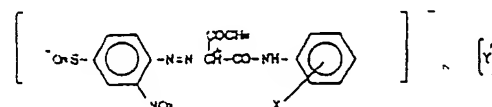
(51) Int. Cl.⁵:
C 09 B 67/22
C 09 B 67/20

(73) Majitel patentu:
Východočeské chemické závody Synthesia,
s. p., Pardubice, CS;

(72) Původce vynálezu:
Přidal Jiří Ing. CSc., Hradec Králové, CS;
Chlost Milan Ing., Pardubice, CS;
Panuš Karel Ing., Pardubice, CS;
Chaloupka Josef Ing., Řečany nad Labem,
CS;
Znamenáček Milan Ing., Pardubice, CS;

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy zelených homogenních
směsných pigmentů**

(57) Anotace:
Řešení se týká nového způsobu výroby homogenních zelených pigmentů, které jsou tvořeny 75 až 99 % hmot. žlutého azopigmentu obecného vzorce I nebo II nebo jejich směsí, kde X, Z jsou stejné nebo různé a značí vodík, chlor, metyl, metoxy nebo acetylaminoskupinu, Y je $\text{Ca}^{+2}/2$, $\text{Ba}^{+2}/2$, $\text{Mg}^{+2}/2$, alkylamonium C_8 - C_{22} nebo jejich směs a I až 25 % modrého pigmentu na bázi ftalocyaninového pigmentu. Podstatou je příprava žlutého azopigmentu v přítomnosti modrého ftalocyaninového pigmentu a vyloučení směsného zeleného pigmentu působením rozpustných sloučenin, obsahujících vápník, baryum, hořčík, alkylamonium C_8 až C_{22} nebo jejich směs.



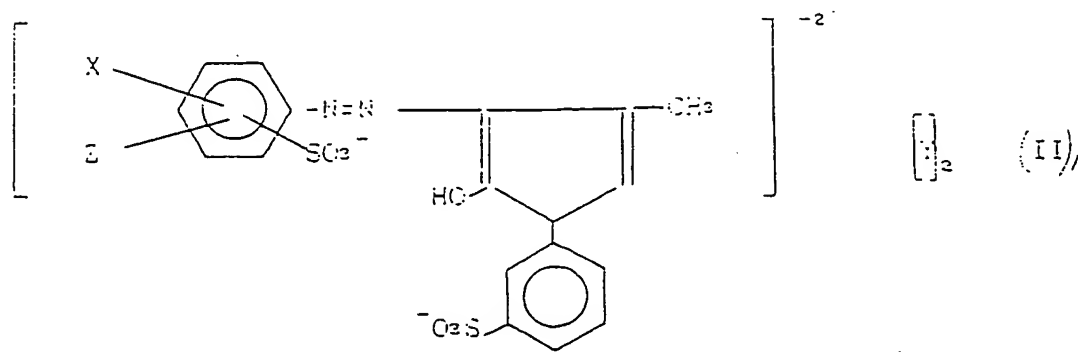
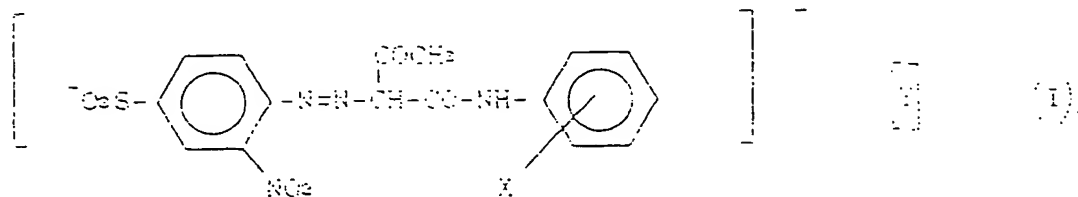
CS 277 656 B6

BEST AVAILABLE COPY

Vynález se týká způsobu výroby zelených homogenních směsných pigmentů o složení 75 až 99 % hmot. žlutého azopigmentu a 1 až 25 % hmot. modrého pigmentu na bázi ftalocyaninu mědi.

Směsi těchto pigmentů jsou známy a připravují se obvykle mechanickým způsobem tj. mísením, mletím, hnětením a podobně. Nevýhodou takto připravených směsí je ta skutečnost, že směsi jsou i při nejpečlivějším zpracování vždy do jisté míry nehomogenní pro různou texturu modré a žluté složky. Obsahují i podíly velmi malých pigmentových částic, které sice přinášejí k vyšší vydatnost, ale zhoršují stabilitu pigmentu svým sklonem rekrytalizaci a aglomeraci, zvyšují nadměrně viskozitu vybarvovaných médií a zhoršují světlostálost a stálost v rozpouštědlech. Obsahují i podíly větších částic, které snižují barevnou vydatnost, zhoršují zvláknitelnost vybarvených plastů a snižují lesk nátěrových a tiskových barev. Z těchto nehomogenit vyplývají obecně potíže při zpracování směsí pigmentů do nátěrových systémů, tiskových barev a plastických hmot.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby zelených homogenních směsných pigmentů tvořených 75 až 99 % hmot. žlutého azopigmentu obecného vzorce I nebo II



kde X, Z jsou stejné nebo různé a značí vodík, chlor, metyl, metoxy nebo acetylaminoskupinu, Y je $\text{Ca}^{+2}/2$, $\text{Ba}^{+2}/2$, $\text{Mg}^{+2}/2$, alkylamonium $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ nebo jejich směs a 1 až 25 % hmot. modrého pigmentu na bázi ftalocyaninu mědi jehož podstatou je, že se syntéza žlutého pigmentu provede v přítomnosti modrého ftalocyaninového pigmentu, který je do reakční směsi přidán ve formě vodné disperze o střední velikosti částic 10 až 300 nm při

teplotě 0 až 100 °C a směsný zelený pigment se vyloučí působením rozpustných sloučenin obsahujících Y, jako jsou chloridy, hydroxidy, sírany, octany nebo organické sulfonany, přičemž celková dávka Y je 100 až 300 % teorie.

Výhodou způsobu podle vynálezu jsou mikroskopicky homogenní, směsné zelené pigmenty, kvalitou značně odlišné od pigmentů připravených mechanicky. Částice pigmentu jsou velikostí stejnorodé a pigmenty mají vyšší brilanci odstínu a vydatnost vybarvení. Také dispergovatelnost těchto směsných pigmentů v aplikačních prostředcích je lepší než u zelení, připravených z halogenovaných ftalocyaninů mědi nebo směsí ftalocyaninových zelení s dalšími zelenými nebo modrými pigmenty, kde ftalocyaninové složky se vyznačují obvykle obtížnou dispergovatelností a vyžadují vyšší energii na přípravu stejnorodého vybarvení. Vysoká kvalita nových pigmentů spočívá v koprecipitaci žluté a modré složky již během syntézy současně s převodem azobarviva na nerozpustný barevný lak tj. sůl vhodného kovu, popřípadě alkylamoniovou sůl. Podstatná je přitom přítomnost jemné dispergované modré složky ve fázi tvorby konečné krystalické stavby výsledného směsného pigmentu. Zvláště výhodné jsou tu alkylamoniové soli, které jsou i při pouze částečném zastoupení účinné pro zamezení dodatečné aglomerace částic pigmentu v průběhu izolace, sušení, mletí i vlastní aplikace.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

175 g 100% 2-nitranilin-4-sulfokyseliny (0,8 mol) bylo rozpuštěno v 1 100 ml vody při teplotě 50 °C. Po rozpuštění bylo přidáno 10 g aktivního uhlí a roztok přefiltrován. K čirému filtrátu bylo přidáno dalších 1 100 ml vody, dále 225 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 9 mol/l, násada ochlazená 1 200 g ledu na teplotu 0 °C a během 45 minut za dobrého míchání bylo připuštno 320 ml odměrného roztoku dusitanu sodného o koncentraci 2,5 mol/l. Objem suspenze diazoniové soli byl cca 4 000 ml, teplota 0 °C. Do suspenze byl přidán roztok 52 g chloridu vápenatého ve 400 ml vody.

(2) V jiné kádince bylo mezitím rozpuštěno 148 g acetoacetanilidu ve 3 250 ml vody za míchání s přidavkem 80 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 10 mol/l, po rozpuštění přidáno 10 g aktivního uhlí a roztok byl přefiltrován. K čirému filtrátu bylo připuštno 50 ml kyseliny octové k úpravě hodnoty pH na 6,0. Ke vzniklé suspenzi čerstvé přesráženého acetoacetanilidu bylo potom přidáno 100 g octanu sodného krystalického a 170 g těsta, obsahujícího 28 % hmot. ftalocyaninu mědi beta modifikace, jemně rozemletého na velikost částic průměrně 50 nm (všechny částice pod 1 μm). Přidavkem 2 800 g ledu byla potom suspenze ochlazená na teplotu 0 °C. Objem násady byl upraven na 8 litrů a potom během 1 hodiny byla připuštna suspenze diazotované 2-nitranilin-4-sulfokyseliny. V míchání se pokračovalo 3 hodiny při pH 4,5. Směs byla potom vyhráta na 60 °C a při této teplotě bylo přidáno 5 g oktadecylaminu, rozpustného v kyselině octové. Po rozmíchání byla suspenze zeleného směsného pigmentu zfiltrována, promyta vodou 50 °C teplou, pigmentu

usušen. Získalo se 300 g jasně zeleného pigmentu, který při hodnocení v olejovém nátěru proti směsné zeleni, připravené mechanickým mísením práškové modré a žluté složky, byl značně brilantnější a vydatnější.

Příklad 2

Do kádinky objemu 800 ml bylo rozpuštěno 54 g 100% 2-nitranilin-4-sulfokyseliny (ve formě 130 g vodné pasty) ve 400 ml vody. K roztoku při 40 °C byly přidány 2 g karborafinu, roztok přefiltrován. Filtrát byl doplněn vodou na objem 500 ml a zanalyzován. Podle výsledku analýzy byla z roztoku oddělena část, odpovídající 0,095 mol., k ní přidáno 77,5 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 5 mol/l, teplota upravena ledem na 0 °C. Během 45 minut bylo pomalu připsušeno 38 ml odměrného roztoku dusitanu sodného o koncentraci 2,5 mol/l NaNO_2 . Po otupení nepatrného přebytku kyseliny dusité kyselinou amidosulfonovou bylo do roztoku diazolátky přidáno 6,2 g bezvodého chloridu vápenatého, rozpuštěného v 60 ml vody. Mezitím bylo rozpuštěno 17,6 g acetoacetanilidu v 390 ml vody přidavkem 9,5 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 10 mol/l. K roztoku acetoacetanilidu bylo po přefiltrování přidáno 20 g těsta s obsahem 5,6 g ftalocyaninu mědi beta modifikace, umletého na koloidním mlýně na velikost částic okolo 100 nm, potom byl acetoacetanilid předsrážen přidavkem 6 ml kyseliny octové a 12,5 g octanu sodného krystalického. Suspenze byla ochlazená 400 g ledu a během 1 hodiny byla připsušena suspenze diazolátky. Potom byla upravena hodnota pH na 5,5 přidavkem uhličitanu sodného. Reakční směs byla míchána přes noc, po přihrátí na 60 °C, přidavku 40 ml 10% roztoku kalafunátu draselného a dalším jednohodinovým vymíchání byl pigment odfiltrován, filtrační koláč promyt vodou, odsát a usušen při 60 °C. Výtěžek 48,5 g jasně zeleného práškového pigmentu, obsahujícího cca 11,5 % ftalocyaninu. Po aplikaci v olejovém nátěru se pigment jevil o 20 % vydatnější a značně modřejší a brilantnější než směs, obsahující 85 % žlutého pigmentu a 15 % pigmentu, připravená mísením práškových složek.

Příklad 3

Do 700 ml vody bylo vneseno 39 g 100% 3,4-dichloranilin-6-sulfokyseliny ve formě vodné pasty, dále 10 g hydroxidu vápenatého a 0,5 karborafinu. Mícháním vznikl po několika hodinách alkalický, téměř čistý roztok vápenaté soli dichloranilinsulfokyseliny, do kterého bylo přidáno 11,1 g dusitanu sodného. Roztok byl při 50 °C přefiltrován, čirý filtrát byl potom přikapán během 40 minut do 38 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 5 mol/l HCl. Reakční směs, byla míchána 3 hodiny, až teplota poklesla na 25 °C. Po této době byl otupen případný přebytek dusitanu kyselinou amidosulfonovou nebo přidavkem močoviny. Vzniklo cca 800 ml suspenze diazotované kyseliny 3,4-dichloranilin-6-sulfonové. Do další kádinky se mezitím připravila směs 40 g 3'-sulfofenylmetylpirazolonu (ve formě 60% vodné pasty); 600 ml vody a 20 g hydroxidu vápenatého a míchala po dobu asi 12 hodin. Potom byla zfiltrována, k čirému filtrátu bylo přidáno 24 g ftalocyaninu mědi ve formě cca 60 g

vodného těsta o velikosti částic okolo 100 nm. Po rozmíchání byla připuštěna během 30 až 40 minut suspenze diazotované dichloranilinsulfokyseliny. Hodnota pH během připouštění poklesla na 2 až 3. Potom byly přidány 2 g stearylaminu, po 30 minutách míchání bylo pH upraveno na 4 až 5, suspenze pigmentu vyhřáta na 90 °C smíchána 1 hodinu. Pigment byl odfiltrován, promyt vodou a usušen při 60 °C. Získalo se 105 g měkkého, temně zeleného pigmentu. Získaný pigment vybarvoval zkušební nátěr běloby se lněným olejem na odstín cca o 20 % vydatnější a značně brilantnější, než stejné množství práškového pigmentu, vzniklého smísením 24 g ftalocyaninové modři a 80 g pigmentu vzorce II, připraveného obdobným způsobem zvlášť.

Příklad 4

Diazotace a rozpuštění kopulační komponenty jako v příkladě 3. Do roztoku 40 g 3'-sulfofenylmetylpirazolonu bylo potom přidáno 2,5 g ftalocyaninu mědi ve formě vodného těsta s velikostí částic okolo 100 nm. Po napuštění diazotované dichloranilinsulfokyseliny a úpravě pH na 6 až 7 byla reakční směs vyhřáta na 60 °C, Přidáno 30 g roztoku kalafunátu draselného o koncentraci 35 % hmot. Reakční směs byla potom udržována za míchání 2 hodiny při 80 °C, barvivo bylo odfiltrováno, promyto vodou a usušeno. Výtěžek cca 90 g olivově zeleného pigmentu měkké textury, výborných stálostí v organických rozpouštědlech, termostabilního do 260 °C.

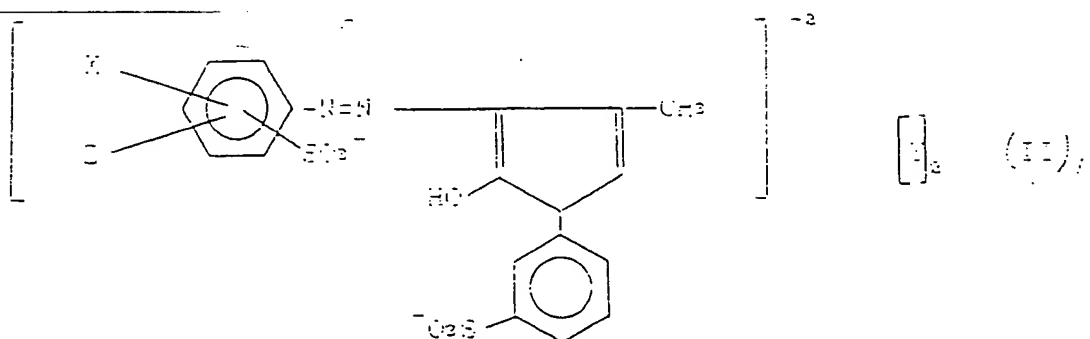
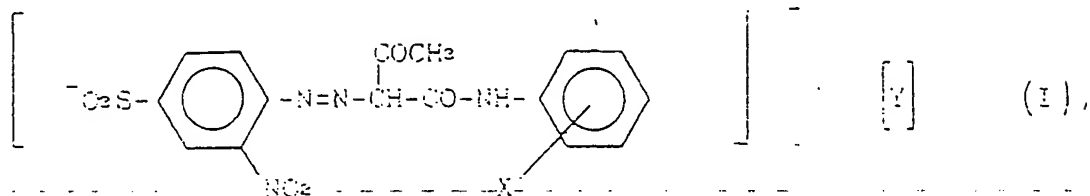
Příklad 5

Násada a provedení jako v příkladě 3, místo 39 g 3,4-dichloranilinsulfokyseliny bylo použito 30 g kyseliny 4-metyl-anilin-2-sulfonové. Výtěžek 100 g měkkého pigmentu vysokých stálostí, odstínu khaki.

Příklad 6

Násada a provedení jako v příkladě 3, místo 39 g 3,4-dichloranilinsulfokyseliny bylo použito 36,8 g 3-acetylamino-anilin-6-sulfokyseliny a dávka ftalocyaninu mědi byla snížena z 24 g na 8 g. Bylo získáno 85 g tmavozeleného práškového pigmentu.

Způsob přípravy homogenních směsných zelených pigmentů, které obsahují 75 až 99 % hmot. žlutého azopigmentu obecného vzorce I nebo II



kde X, Z jsou stejné nebo různé a značí vodík, chlor, metyl, metoxy nebo acetylaminoskupinu, Y je $\text{Ca}^{+2}/2$, $\text{Ba}^{+2}/2$, $\text{Mg}^{+2}/2$, alkylamonium $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ nebo jejich směs a 1 až 25 % hmot. modrého pigmentu na bázi ftalocyaninu mědi, vyznačující se tím, že se syntéza žlutého pigmentu provádí v přítomnosti modrého ftalocyaninového pigmentu, který je do reakční směsi přidán ve formě vodné disperze o střední velikosti částic 10 až 300 nm při teplotě 0 až 100 °C a směsný zelený pigment se vyloučí působením rozpustných sloučenin obsahujících Y, jako jsou chloridy, hydroxidy, sírany, dusičnany, octany nebo organické sulfonany, přičemž celková dávka Y je 100 až 300 % teorie.

Konec dokumentu